

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-248817

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 297/04

識別記号

MRE

庁内整理番号

6681-4J

⑯ 公開 昭和63年(1988)10月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑰ 発明の名称 線状ブロック共重合体の製造方法

⑱ 特 願 昭62-80739

⑲ 出 願 昭62(1987)4月1日

⑳ 発 明 者 佐 藤 昭 暢 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社技術開発センター内

㉑ 発 明 者 石 井 逸 郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社技術開発センター内

㉒ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

線状ブロック共重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ金属基材開始剤および芳香族ビニル化合物と共役ジエン系単量体を用いて、共役ジエン単位のビニル結合量が7以下であるリビングA-B型ブロック共重合体(式中Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックをBは共役ジエンの重合体ブロックを表わし、Bの末端が活性である)を形成せしめ、二官能性ハロゲンカップリング剤によりリビングA-B型ブロック共重合体を結合して線状のA-B-X-B-A型ブロック共重合体(式中Xは該カップリング剤残基を表わす)を製造するに際し、リビングA-B型ブロック共重合体を一般式  $R-O-(CH_2)_2-O-R'$  (式中R、R'は同一でも異なってもよく低級アルキル基を、nは1~4の整数を表わす)で表わされる化合物の存在下に該カップリング剤で結合せしめることを特徴とする線状ブロック共重合体の製造方法。

(2) 線状ブロック共重合体がポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体及びポリスチレン-ポリイソプレン-ポリブタジエンブロック共重合体であって、各ブロック共重合体中のスチレン含有率が5~40重量%であり、各ブロック共重合体の重量平均分子量が50,000~500,000である特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(3) カップリング剤がジハロ炭化水素及び/又は一般式  $A_2MX_2$  (式中Aは  $C_{1\sim 20}$  の炭化水素残基、MはSn又はSiを、Xはハロゲン原子をそれぞれ表わす)で表わされる化合物である特許請求の範囲第(1)項及び第(2)項記載の製造方法。

(4) 一般式  $R-O-(CH_2)_2-O-R'$  で表わされる化合物がエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジペンチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエー

テル、ジエチレングリコール エーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどから選択される少なくとも一種の化合物である特許請求の範囲第(1)項～第(4)項記載の製造方法。

(5) ジハロ炭化水素がジプロモメタン、ジプロモエタン-1,2、ジプロモプロパン-1,2、ジプロモブタン-1,2、ジプロモブタン-2,3、ジプロモペンタン-1,2、ジプロモヘキサン-1,2及び以上の対応のジクロロアルカン及びジブロモクロアルカンなどの $C_1 \sim 6$ のジハロアルカン；ビス(1-プロモエチル)エーテル、2,4-ジプロモペンタノン-3、4,4-ジクロロヘプテン-2の如きハロゲン原子がエーテル結合、カルボニル基又はオレフィン結合の活性基に対し $\alpha$ の位置の炭素原子に結合している化合物、及び $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロパラキシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジプロモパラキシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロオルトキシレン、オルトジプロモベンゼン、パラジプロモベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの

メチルリチウムから選択されるものである特許請求の範囲第(7)項及び第(8)項記載の製造方法。

(6) 重合溶媒が $n$ -ブタン、イソブタン、あるいはこの混合物；1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンあるいはこれらの2種以上の混合物； $n$ -ペンタン、イソペンタン、ネオペンタンあるいはこれらの2種以上の混合物；1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンあるいはこれらの2種以上の混合物などの $C_4 \sim 5$ 開鎖アルカン、アルケンなどの $C_4 \sim 5$ 開鎖炭化水素または該炭化水素とベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物、シクロヘキサンなどの脂環式化合物などの環式炭化水素との混合物である特許請求の範囲第(1)項～第(9)項記載の製造方法。

(7) 重合及びカップリング反応を $0^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ で行う特許請求の範囲第(1)項～第(6)項記載の製造方法。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

芳香族ジハロ化合物から選択される少なくとも一種の化合物である特許請求の範囲第(1)項～第(4)項記載の製造方法。

(6) 一般式 $A_2MX_2$ で表わされる化合物がジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロスズ、メチルジクロロスズ、ジ- $n$ -ヘキシルジフルオロスズ、ジフェニルジプロモスズ、ジアリルジクロロスズ、ドデシルアリルジクロロスズ、ジクロロジフェノキシスズから選択される少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第(1)～第(6)項記載の製造方法。

(7) アルカリ金属基材触媒が有機モノリチウム化合物である特許請求の範囲第(1)項～第(6)項記載の製造方法。

(8) 使用するアルカリ金属基材触媒量の、0.1～3倍量の該カップリング剤を、0.1～10倍量の該極性化合物を使用する特許請求の範囲第(1)項～第(7)項記載の製造方法。

(9) 有機モノリチウム化合物がメチルリチウム、 $n$ -プロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、

本発明は芳香族ビニル化合物の重合体ブロック(A)と共役ジエン系単量体の重合体ブロック(B)から成る線状のA-B-X-B-Aブロック共重合体(式中Xはカップリング剤残基を表わす)の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

ポリスチレンブロック(S)とポリブタジエンブロック(B)あるいはポリイソプレンブロック(I)から構成される線状のS-B-SあるいはS-I-Sブロック共重合体は従来から粘・接着剤の分野で広く使用されている。これらのブロック共重合体は通常、リビングS-BあるいはS-Iブロック共重合体を2官能性カップリング剤で結合することによって製造される。カップリング剤としては結合効率の点からエステル系カップリング剤が使用されることが多いが、得られたS-B-SあるいはS-I-Sを使用して粘・接着剤組成物等を製造する際の熱履歴により結合部分の切斷が起り易く、粘・接着物性を低下させると云う問題点があり、改善が望まれている。

( 発明が解決しようとする問題点 )

本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、カップリング剤として2官能性のハロゲン化合物を使用すればよいこと、更に該カップリング剤によるカップリングを特定の極性化合物の存在下に行えば副反応も生ぜず、エステル系カップリング剤と同等の結合効率が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

従って、本発明の目的は粘・接着剤用の熱安定性の改善された線状のA-B-A型ブロック共重合体の製造方法の提供にある。

( 問題点を解決するための手段 )

かくして本発明によれば、アルカリ金属基材開始剤および芳香族ビニル化合物と共役ジエン系単量体を用いて、共役ジエン単位のビニル結合量が7%以下であるリビングA-B型ブロック共重合体(式中Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックをBは共役ジエンの重合体ブロックを表し、Bの末端が活性である)を形成せしめ、二官能性ハ

ロゲンカップリング剤によりリビングA-B型ブロック共重合体を結合して線状のA-B-X-B-A型ブロック共重合体(式中Xは該カップリング剤残基を表わす)を製造するに際し、リビングA-B型ブロック共重合体を、一般式 $R-O-(CH_2)_2-O-R'$ (式中R、R'は同一でも異なってもよく低級アルキル基を、nは1~4の整数を表わす)で表わされる化合物の存在下に該カップリング剤で結合せしめることを特徴とする線状ブロック共重合体の製造方法が提供される。

( 発明の効果 )

本発明の一般式A-B-X-B-A(式中Aは芳香族ビニル化合物の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Xはカップリング剤としての二官能性ジハロゲン系化合物の残基をそれぞれ表わす)で示される線状のブロック共重合体の製造方法は、カップリング剤として上記の特定の二官能性化合物を使用する点及びリビングA-B型ブロック共重合体を一般式 $R-O-(CH_2)_2-O-R'$ (式中R、R'は同一でも異

なってもよく低級アルキル基を、nは1~4の整数を表わす)で表わされる特定の極性化合物の存在下にカップリングさせることが特徴であり、カップリング反応の結合効率が改善され、高温下での安定性に優れた線状ブロック共重合体の製造が可能となる。

本発明の製造方法について以下に詳細に説明する。

本発明で使用される芳香族ビニル化合物はスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレンなどが代表的な化合物として挙げられるが特にスチレンが好ましい。本発明で使用される共役ジエン系単量体は1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビペリレン、2,4-ヘキサジエンなどが代表例であるが、特にブタジエン、イソプレンが好ましい。

本発明のモノリチウム開始剤としては芳香族ビニル化合物、共役ジエン系単量体の重合を開始し得る公知の該開始剤が使用でき、メチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、

sec-ブチルリチウムなどが代表例として示されるが、特に好ましいのはn-ブチルリチウムである。モノリチウム開始剤の使用量は通常単量体1g当り50~200ミリモルである。

本発明においては重合溶媒として $C_4 \sim 5$ の開鎖炭化水素溶剤と、環式炭化水素溶剤との混合溶剤を使用するのが好ましい。

$C_4 \sim 5$ 開鎖炭化水素溶剤としてはn-ブタン、iso-ブタン、あるいはこれらの混合物; 1-ブタン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンあるいはこれらの2種以上の混合物; n-ペンタン、iso-ペンタン、neo-ペンタンあるいはこれらの2種以上の混合物; 1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンあるいはこれらの2種以上の混合物などの $C_4 \sim 5$ 開鎖アルカン、アルケンから選ばれるモノリチウム開始剤に不活性な少なくとも1種の溶剤である。

環式炭化水素溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物、シクロヘキサンな

どの脂環式溶剤から選択される。

本発明において芳香族ビニル化合物重合体の  $M_w/M_n$  比を所定の範囲にするためには、重合系中に極性化合物を存在させることが好ましい。本発明で使用する極性化合物はリチウム系開始剤による共役ジエン系単量体あるいはこれと芳香族ビニル化合物との重合においてビニル含量調整剤、ランダムマイザーとして公知の極性化合物中比誘電率が2.5～5.0の芳香族エーテル及び脂肪族エーテルあるいは第3級アミン類が使用される。これら以外の極性化合物の使用では芳香族ビニル化合物重合体の分子量分布を所定の分布にすることが困難であり、更に重合体中の共役ジエン単位のビニル量が大巾に増加し、好ましくない。このような極性化合物としてはジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族エーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテル；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどの第3級モノアミン類が挙げられ、これらの1種以上が使用される。

在する重合系に共役ジエン系単量体を添加して重合を行わせる。該単量体は反応熱を制御する上で連続的に重合系に添加するのが好ましいが、本発明においては該単量体の添加方法はこの方法に限定はされない。かくして、共役ジエン単量体の重合体(B)が前記のAに直接結合した活性なA-Bブロック共重合体が生成する。重合反応終了後、重合系に極性化合物およびカップリング剤を添加し、活性な該ブロック共重合体を結合し目的とする線状のA-B-X-B-Aブロック共重合体(式中Xはカップリング剤の残基を表わす)が得られる。

本発明で使用するカップリング剤は二官能性ジハロゲン系化合物であり、このカップリング剤の使用により、本発明のブロック共重合体に耐熱性が付与される。

この様なカップリング剤としては1,2-ジプロモエタン、1,4-ジプロモブタン、1,6-ジプロモヘキサン、1,10-ジプロモデカンなどの直鎖脂肪族二臭化物、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロパラキシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジプロモパラキシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロ

芳香族ビニル化合物重合体の分子量分布を所定のものとし、得られたブロック共重合体を含む粘着剤の特性上好ましい極性化合物の使用量はモノリチウム開始剤1モル当り0.1～100モル、更に好ましくは0.5～20モルの範囲である。

本発明においては、極性化合物を添加した混合溶剤中で、先ず芳香族ビニル化合物をモノリチウム開始剤により重合せしめる。重合は全量の該化合物及び該開始剤を一括重合系に仕込んで反応させるバッチ重合、これらを連続的に重合系に供給しつつ反応させる連続重合、該化合物及び該開始剤の一部を用いて所定の転化率まで重合を行わせ、後、残りを添加して重合を継続する方法などを用いることができるが、本発明においては重合様式は特に限定されない。

重合は通常0℃～90℃、好ましくは20℃～70℃の範囲で実施される。反応温度の制御が困難な場合には還流型凝縮器を設置した反応容器を用い還流冷却による温度制御を行うのが好ましい。

次に、活性な芳香族ビニル化合物重合体(A)が存

在する場合には、オルトキシレン、オルトジプロモベンゼン、パラジプロモベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族ジハロゲン化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

カップリング剤の使用量は通常使用したモノリチウム開始剤に対し0.1～3倍でありカップリング率を任意に調節することができるが、好ましくは0.1～1倍である。

本発明で使用する一般式  $RfO-(CH_2)_2 \cdot nO-R'$  (式中R, R'は同一でも異なってもよく低級アルキル基を、nは1～4の整数を表わす)で表わされる化合物としてはエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジペンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエー

テル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられ使用量は通常使用したモノリチウム開始剤に対し0.1～10倍であるがカップリング剤の結合効率をより高める量としては0.2～5倍が好ましい。該極性化合物はカップリング反応時に反応系に存在しておれば良く、反応系への添加反応は特に限定されない。カップリング反応の温度は広範囲に変えることができるが通常は重合温度のままで行い。反応時間は通常30分～2時間の範囲である。

カップリング反応終了後、必要に応じ水、アルコール、酸などを添加して活性種を失活させ、老化防止剤を添加した後公知の重合体分離方法、例えばスチームストリップング等によりブロック共重合体を分離する。

乾燥工程を経て目的とするブロック共重合体が得られる。

通常、芳香族ビニル化合物対共役ジエン系単量体の使用割合が重量比で5～40：95～60であり、重合体の重量平均分子量が50,000～

る。

#### 実施例1

50ℓの耐圧反応器を用い、n-ブタン/シクロヘキサン=30/70の割合の混合溶剤18.75kg、ジブチルエーテル200ミリモル、開始剤n-ブチルリチウム100ミリモルを存在させ、30℃で1時間、先ずスチレン1.125kgを重合し、続いてイソブレン6.875kgを添加し、反応温度が50℃から60℃の間となるように還流冷却により温度制御しながら約1時間半重合した。続いて、ジエチレングリコールジメチルエーテル50ミリモルおよびパラジプロモベンゼン50ミリモル添加し、カップリング反応を60分間行った。

反応混合物に重合停止剤としてメタノールを50ml、酸化安定剤として4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを40g加えた後この混合溶液を少量づつ、85℃～95℃に加熱された水中に滴下し溶剤を揮発させた。得られたポリマーを粉碎し、85℃で熱風乾燥した(ポリマー①)。上記の製造例において、極性化合物/カップリン

500,000である線状ブロック共重合体が広く使用されている。

本発明の製造方法によって得られた、線状ブロック共重合体は粘着剤をはじめとし広い用途に使用されるが粘着剤として使用する場合は、ロジン類、変性ロジン類、テルペン系樹脂、フェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂などのタッキファイヤーと従来公知のパラフィン系、芳香族系などの伸展油および酸化防止剤などその他の配合物と共に混合して使用される。これらの混合物を得る方法としては、溶剤に溶解する混合法と高温下で混練する混合法が挙げられるが、本発明の製造方法によって得られた線状ブロック共重合体は高固な熱安定性を有することから後者の混合法によって得られるホットメルト型粘着剤として優れた性能を発揮するものである。

#### (実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例及び参考例中の部及び多はとくに断りのないかぎり重量基準であ

グ剤として、それぞれエチレングリコールジメチルエーテル/ $\alpha, \alpha'$ -ジプロモパラキシレン(ポリマー②)：テトラエチレングリコールジメチルエーテル/1,2-ジプロモエタン(ポリマー③)：無添加/安息香酸フェニル(ポリマー④)：テトラメチルエチレンジアミン/ $\alpha, \alpha'$ -ジプロモパラキシレン(ポリマー⑤)：アニソール/パラジプロモベンゼン(ポリマー⑥)を用いる以外は同様にしてブロック共重合体を製造した。この様にして得られた各ブロック共重合体の性状を第1表に示す。

重量平均分子量( $M_w$ )、数平均分子量( $M_n$ )は常法に従ってゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより(東洋曹達工業社製HLC-802Aを使用。溶媒テトラヒドロフラン、測定温度40℃)ポリスチレン換算の分子量として求めた。又イソブレン単位の3,4-結合量は赤外分光分析法により求めた。カップリング率はA-B型ブロック共重合体とA-B-A型共重合体の合計面積に対するA-B-A型共重合体の面積の比率を求め

(%)で表示した。

#### 実施例 2

実施例 1 で得られた A-B-A 型ブロック共重合体 100 部、粘着付与樹脂 100 部、ナフテン系プロセスオイル（シエルフレックス 371、シエル化学社製）30 部及び酸化防止剤 1 部をトルエンに溶解混合し、不揮発分濃度 40% の粘着剤溶液を調製した。次にこの溶液を 25  $\mu$  厚のポリエステルフィルム上に糊厚 25  $\mu$  になるように塗布して粘着テープを作成し、その初期接着力、接着力および保持力を測定した。

なお、初期接着力は JIS Z-0237 に準じ、23℃において傾斜角 30 度のステンレス版上の斜面に長さ 10 cm の粘着テープを粘着面を上にして貼りつけ、斜面の上方 10 cm の位置より直径 3/32 インチから 1 インチまでの 30 種類の大きさの鋼球を初速度 0 でころがして粘着テープ上で停止する最大径の球の大きさで表示し、接着力は JIS Z-0237 に準じ、280 番の耐水研磨紙で研磨したステンレス板に幅 10 mm × 長さ 100 mm として

粘着テープを貼りつけ、23℃において 200 mm/分の速度で 180 度の方向に剝離して測定し、保持力は JIS Z-0237 に準じ、同様に処理したステンレス板に 25 mm × 10 mm の面積が接するように粘着テープを貼りつけ、50℃において 1 kg の荷重を加えて粘着テープがステンレス板より脱落するのに要する時間を測定した。以上の結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 3

実施例 1 で得られた A-B-A 型ブロック共重合体 100 部、粘着付与樹脂 100 部、ナフテン系プロセスオイル（シエルフレックス 371、シエル化学社製）30 部及び酸化防止剤 1 部を窒素気流下でジャケットに熱媒を流して加温できるジグマブレード型ミキサー中で 190℃1 時間かけて混練し得られた粘着剤を実施例 2 と同様に不揮発分 40% の粘着剤溶液とした。次にこの溶液を 25  $\mu$  厚のポリエステルフィルム上に糊厚 25  $\mu$  になるように塗布して粘着テープを作成し、その初期接着力、接着力および保持力を測定した。ま

た、混練して得られた粘着剤中のブロック共重合体の性状を実施例 1 と同様にゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

以上の結果を第 1 表に示す。

第 1 表

重合条件、試験結果 ポリマー④	比較例		本発明例				比較例	
	1	2	3	4	5	6	5	6
エチレングリコールジメチル エーテル				○				
ジエチレングリコールジメチル エーテル			○		○			
テトラエチレングリコールジメ チルエーテル								
テトラメチルエチレンジアミン	○	○						
アニソール								
1,2-ジプロモエタン		○	○	○				○
1,4-ジプロモベンゼン		○						
$\alpha$ , $\beta$ -ジプロモイソキナレン	○							
安息香酸フェニル								
全ブロック共重合体	205,000	203,000	219,000	215,000	210,000	218,000		
$\bar{M}_w$	136	136	118	116	121	118		
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	65.0	64.8	93.5	91.2	88.4	92.7		
カップリング率 %								
190℃1時間混練後の全ブロック 共重合体	204,000	203,000	219,000	214,000	208,000	201,000		
$\bar{M}_w$	137	136	118	116	122	140		
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	63.9	64.1	93.3	91.0	88.4	62.1		
カップリング率 %								
粘着テープの特性	(1) 混練せずにトルエンに溶解 した場合							
初粘性力 (23℃ $\phi$ - $\phi$ 系)	19	20	18	18	19	18		
粘着力 (23℃, $\phi$ /cm)	490	510	740	740	730	730		
保持力 (50℃, min.)	280	300	800	790	790	800		
(2) 190℃1時間混練した後 トルエンに溶解した場合								
初粘性力 (23℃ $\phi$ - $\phi$ 系)	20	19	18	19	18	19		
粘着力 (23℃, $\phi$ /cm)	500	480	760	740	720	500		
保持力 (50℃, min.)	280	290	810	780	790	310		

第1表の結果より本発明の極性化合物とカップリング剤を組み合わせたカップリング反応によりエステル系カップリング剤を用いたポリマー④(比較例)と同等のカップリング率が得られ、高温で混練した後のカップリング率および粘着テープの特性の低下が起らないことが分る。

ポリマー④⑤⑥(比較例)ではカップリング効率が低く、ポリマー④では高温で混練することによりカップリング率が低下し、粘着テープの特性に悪影響を与えることが明らかである。この様に本発明の製造方法によって得られたブロック共重合体はカップリング効率が高く且つ優れた耐熱性をも有するものである。

特許出願人 日本セオン株式会社